

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
WO 200214413A1	N/A	
2001WO-EP06419	June 6, 2001	
DE 10039363A1	N/A	
2000DE-1039363	August 11, 2000	
AU 200181810A	N/A	
2001AU-0081810	June 6, 2001	
AU 200181810A	Based on	WO 200214413
N/A		

INT-CL (IPC): B32B017/10, C08F016/34 , C08J011/08

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200214413A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Separation and recovery of target polymers and additives from polymer-containing material involves dissolving in a solvent, adding a non-aqueous non-solvent for the polymer so that this is precipitated and the additives remain in solution, and then separating the polymer from the additives.

DETAILED DESCRIPTION - A method for the separation and recovery of target polymers (TP) and additives from polymer-containing material involves:

- (a) dissolving (TP) and at least one additive in a solvent (I);
- (b) mixing the solution with a non-aqueous non-solvent (II) for (TP) which is miscible with solvent (I) so that the polymer (TP) is precipitated and the additives remain in solution;
- (c) separating the TP; and

(d) the additive(s) in the liquid phase.

USE - For reprocessing plasticiser-containing plastics and plastic-containing materials, especially polyvinyl butyral-containing materials for the subsequent production of splinter-proof glass for flat glass sheets, as implosion- and explosion-proof materials for laboratory glass, sound-proof composite sheet or polymer-coatings for sintered porous glass sheet and forms (claimed).

ADVANTAGE - Enables the efficient separation and recovery of target polymers and additives in a high state of purity (i.e. suitable for re-use) from polymer-containing material.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: SEPARATE RECOVER TARGET POLYMER ADDITIVE  
PLASTIC MATERIAL  
                REPROCESSING POLYVINYL BUTYRAL DISSOLVE SOLVENT  
PRECIPITATION  
                POLYMER NON SOLVENT LEAVE ADDITIVE SOLUTION

DERWENT-CLASS: A13 A14 A23 A25 A31 E19 J01 L01 P73

CPI-CODES: A11-C03; E06-A03; E10-E04G; E10-E04K; E10-G02;  
E10-G02F1;  
                E10-G02G2; E10-H01C; E10-H04D; E10-H04D1;  
J01-D01; L01-G04B;  
                L01-H05;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G017 G019 G100 H5 H542 H6 H603 H609 H643 H8  
M280 M312 M321 M332 M342 M383 M391 M414 M510 M520  
M532 M540 M720 M904 M905 N163 Q130 Q140 Q431

Specific Compounds

A2WICK A2WICP

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

G017 G019 G100 H5 H542 H6 H603 H609 H643 H681

H682 H689 H8 M1 M121 M132 M150 M280 M313 M323  
M331 M332 M340 M342 M343 M362 M392 M414 M510 M520  
M532 M540 M720 M904 M905 N163 Q130 Q140 Q431  
Specfic Compounds  
A03ZLK A03ZLP

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code  
G017 G019 G100 H5 H542 H6 H603 H609 H643 H8  
M280 M312 M321 M332 M342 M383 M391 M414 M510 M520  
M532 M540 M720 M904 M905 N163 Q130 Q140 Q431  
Specfic Compounds  
13624K 13624P

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code  
G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019  
G100 H5 H541 H6 H603 H607 H608 H609 H642 H643  
H8 M1 M121 M141 M280 M320 M414 M510 M520 M532  
M540 M720 M904 M905 N163 Q130 Q140 Q431  
Markush Compounds  
200061-17102-K 200061-17102-P

Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code  
H4 H401 H481 H5 H581 H582 H583 H584 H589 H8  
J0 J011 J2 J271 M210 M211 M212 M213 M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M262 M281 M312 M322 M323 M332 M342 M383 M392  
M393 M416 M417 M620 M720 M904 M905 N163 Q130 Q140  
Q431 Q614  
Markush Compounds  
200061-17104-K 200061-17104-P

Chemical Indexing M3 \*06\*

Fragmentation Code  
G011 G100 H401 H402 H481 H482 H581 H582 H583 H584  
H589 J0 J012 J2 J232 J272 M210 M211 M212 M213  
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226  
M231 M232 M233 M272 M280 M281 M282 M311 M312 M313  
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
M340 M342 M382 M383 M391 M392 M393 M414 M416 M417  
M510 M520 M531 M540 M620 M720 M904 M905 N163 Q130  
Q140 Q431 Q614  
Markush Compounds  
200061-17103-K 200061-17103-P

Chemical Indexing M3 \*07\*

Fragmentation Code

G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019  
G100 H6 H603 H607 H608 H609 H642 H643 M1 M111  
M280 M320 M414 M510 M520 M532 M540 M720 M904 M905  
N163 Q130 Q140 Q431

Markush Compounds

200061-17101-K 200061-17101-P

Chemical Indexing M3 \*08\*

Fragmentation Code

D021 D022 D023 D024 D025 D029 D200 D230 H6 H603  
H607 H608 H609 H642 H643 M280 M320 M412 M511 M520  
M530 M540 M750 M904 M905 N163 Q130 Q140 Q431 Q436  
Q439

Ring Index

03441

Markush Compounds

200061-17105-K 200061-17105-X

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P1672 P1865 D01 ; S9999 S1605\*R ; S9999 S1627  
S1605

Polymer Index [1.2]

018 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69  
D82 C1 7A ;  
H0000 ; H0011\*R ; S9999 S1605\*R ; S9999 S1627 S1605 ;  
P1796 P1809

Polymer Index [1.3]

018 ; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63 ; S9999 S1605\*R ;  
S9999 S1627  
S1605

Polymer Index [1.4]

018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31  
D51 D53 D58  
D76 D88 ; H0000 ; H0011\*R ; S9999 S1605\*R ; S9999 S1627  
S1605 ;  
P1741 ; P1752

Polymer Index [1.5]

018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31  
D51 D53 D58  
D76 D88 ; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51  
D53 D58 D83  
F12 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56  
D58 D84 ; H0033  
H0011 ; S9999 S1605\*R ; S9999 S1627 S1605 ; P0328 ;

P1741 ; P0088  
 ; P0191  
 Polymer Index [1.6]  
 018 ; P0088\*R ; S9999 S1605\*R ; S9999 S1627 S1605  
 Polymer Index [1.7]  
 018 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18  
 D31 D50 D63  
 D90 E21 E00 ; S9999 S1605\*R ; S9999 S1627 S1605  
 Polymer Index [1.8]  
 018 ; ND07 ; N9999 N6906 ; N9999 N5890 N5889 ; N9999  
 N5889\*R ; N9999  
 N6848 N6655 ; N9999 N6439 ; K9723 ; N9999 N6804\*R N6655  
 ; N9999  
 N6713 N6655 ; N9999 N6780\*R N6655 ; N9999 N6860 N6655 ;  
 N9999 N5970\*R  
 ; N9999 N6735\*R N6655 ; N9999 N6893 N6655  
 Polymer Index [1.9]  
 018 ; D01 D81 D82 D83 D84 D85 F26\*R ; D01 D22\*R F34 ;  
 R00895 G1592  
 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D75 D84 F34 ; D01 D10\*R F23 ;  
 R00272 G1525  
 D01 D11 D10 D50 D83 F23 ; R00867 D01 D14 D13 D31 D50  
 D76 D86 F23  
 ; R00437 G1525 D01 D11 D10 D50 D84 F23 ; D01 D11 D10  
 D63 F41\*R ;  
 D01 D10\*R D02 ; R00904 D01 D02 D11 D10 D50 D86 ; D01  
 D02 D18\*R ;  
 R00862 D01 D02 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D87 ; A999  
 A475 ; A999  
 A771  
 Polymer Index [1.10]  
 018 ; 7A\*R ; D01 D19 D18 D32 D76 D50 D69 D92 F34 Br 7A  
 ; D01 D19  
 D18 D32 D76 D50 D69 D92 Br 7A ; D01 D11 D10 D19 D18 D32  
 D76 D50  
 D69 D94 F34 Br 7A ; A999 A248\*R ; A999 A771  
 Polymer Index [1.11]  
 018 ; G3123\*R D01 D19 D18 D63 D76 F41 F90 E00 E19 ;  
 G2404\*R D01  
 D11 D10 D63 F41 F90 E00 E13 ; A999 A384 ; A999 A771  
 Polymer Index [2.1]  
 018 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47  
 ; H0000 ;  
 P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34 ; P0055 ;  
 M9999 M2153\*R  
 ; M9999 M2186 ; A999 A384 ; A999 A782

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-110637

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/14413 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 11/08

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;  
(Zusammenschluss-Nr.96), Mozartstrasse 17, 80336  
München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06419

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juni 2001 (06.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 39 363.2 11. August 2000 (11.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,  
80636 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÄURER, Andreas  
[DE/DE]; Prandlstrasse 15, 85354 Freising (DE). WOLZ,  
Gerd [DE/DE]; Stamberger Wiese 10, 82319 Starn-  
berg (DE). SCHLUMMER, Martin [DE/DE]; Südl.  
Ringstrasse 23, 85051 Ingolstadt (DE). LUCK, Thomas  
[DE/DE]; Meggendorferstrasse 54a, 80992 München  
(DE). KNAUF, Udo [DE/DE]; Ina-Seidel-Bogen 8, 81929  
München (DE). KIPPENHAHN, Rolf [DE/DE]; Eisvo-  
gelweg 10, 85356 Freising (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING TARGET POLYMERS AND THEIR ADDITIVES FROM A  
MATERIAL CONTAINING POLYMERS

WO 02/14413 A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TRENNUNG UND RÜCKGEWINNUNG VON ZIELPOLYMEREN UND DEREN AD-  
DITIVEN AUS EINEM POLYMERHALTIGEN MATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating target polymers and their additives from a material containing poly-  
mers, enabling the recovery of both the target polymers and the additives. Based on the principle of selective precipitation, the target  
polymer is precipitated out and then separated from the additives and dissolved foreign polymers present in solution. The additives  
are separated from the solution in another step.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Zielpolymeren und deren Additiven aus einem po-  
lymerhaltigen Material, wodurch die Rückgewinnung sowohl der Zielpolymere als auch der Additive ermöglicht wird. Basierend auf  
dem Prinzip einer selektiven Fällung wird das Zielpolymer ausgefällt und anschliessend von den in Lösung vorliegenden Additiven  
und gelösten Fremdpolymeren abgetrennt. Die Abtrennung der Additive von der Lösung erfolgt in einem weiteren Schritt.



Verfahren zur Trennung und Rückgewinnung von  
Zielpolymeren und deren Additiven aus einem  
polymerhaltigen Material

5       Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung und Rückgewinnung von Zielpolymeren und deren Additiven aus einem polymerhaltigen Material, womit eine Aufbereitung sowohl der Zielpolymere als auch der Additive ermöglicht wird.

10       Kunststoffe bzw. kunststoffhaltige Materialien finden vielfältige Anwendung für die Herstellung kurzlebiger Wirtschaftsgüter und stellen dabei ein gravierendes Abfallproblem dar. Dies ist darauf zurückzuführen,  
15       daß eine Trennung der Polymere und der Additive bislang nur in begrenzten Maße durchgeführt werden kann. In diesem Zusammenhang gewinnen werkstoffliche Recyclingverfahren immer größere Bedeutung, die die Herstellung neuer Rohstoffe aus den wieder aufbereiteten  
20       Materialien ermöglichen.

Ein Beispiel hierfür stellt die Aufbereitung bromhaltiger Kunststoffabfälle dar, wobei Bromverbindungen als Flammenschutzadditive den Polymeren zugesetzt werden.

Nach aktuellen Schätzungen sind im europäischen Elektronikschrottaufkommen 226.000 t Kunststoff enthalten, von denen durch geeignete Sortierverfahren 105.000 t bromhaltiger Kunststoffabfälle abgetrennt werden können (europäischer Wirtschaftsdienst, November 1999).

Diese Trennung ist derzeit notwendig, da nach aktuellem Stand der Technik bromfreie Kunststoffabfälle einen werkstofflichen Recycling zugänglich sind, bromhaltige dagegen aufgrund möglicher Überschreitungen des Grenzwertes polybromierter Dibenzo-p-dioxine und -furane (PBDD/F) im Rezyklat von der stofflichen Verwertung ausgeschlossen werden.

PBDD/F entstehen bei der thermischen Belastung verschiedener aromatischer bromierter Flammenschutzmittel (englisch "flame retardent", FR), z.B. bei der unsachgemäßen Herstellung der FR, dem Compoundieren oder dem erneuten Extrudieren während des Recyclings und sind deshalb sowohl in Altkunststoffen als auch in Kunststoff-Rezyklaten nachweisbar (RIESS et al., BayFORREST-Forschungsvorhaben F116, 1998).

Die verschiedenen bromierten Flammschutz-Additive weisen ein sehr unterschiedliches PBDD/F-Bildungspotential auf. Die Ausrüstung mit Tetrabrombisphenol A (TBBP A), in dem der Brückensauerstoff zwischen dem aromatischen Ring durch eine sperrige Alkylgruppe ersetzt wurde, führt nur zu einer gerin-

gen Bildung an PBDD/F. Die Verkehrsfähigkeit dieses dem Stand der Technik entsprechenden Flammschutzmittels sowie der auf diese Weise flammgeschützten Neupolymere und Kunststoff-Rezyklate ist im allgemeinen nicht beeinträchtigt. Nach heutigem Wissen besteht dagegen die Gefahr einer quantitativ relevanten PBDD/F-Bildung bei Verwendung von den PBDD/F strukturell ähnlichen Flammschutzmitteln wie z.B. polybromierte Diphenylether (PBDE), polybromierte Biphenyle (PBB), bis-[Dibromopropoxy-dibromphenyl]-propan (OBPE) oder bis-(Tribrom-phenoxy)-ethan (TBPE).

Aufgrund des großen Anteils der oben genannten polybromierten Flammschutzmittel mit großem Dioxin-Bildungspotential wird derzeit der stofflichen Verwertung der mit Brom flammengeschützten Altkunststoffe eine geringe Erfolgschance beigemessen und diese Kunststoff-Fraktion in der Praxis deponiert oder thermisch behandelt.

Zur Lösung dieses Entsorgungsproblems wurde deshalb der Versuch unternommen, Brom vor der erneuten Extrusion mittels überkritischen CO<sub>2</sub> zu extrahieren (Mariotti et al. 1996) oder durch Reduktion der bromierten Verbindungen zu entfernen (von Quast, 1998). Diese Ansätze waren zwar im Labor erfolgreich, erwiesen sich aber als nicht rentabel bzw. hatten zudem den Nachteil, daß das Rezyklat im Vergleich zum Altkunststoff seine flammhemmende Ausrüstung verlor, so daß beide Verfahrensansätze bislang nicht in einen größeren Maßstab übertragen worden sind.

Allerdings bergen mit bromierten Flammschutzmittel ausgerüstete Altkunststoffe das Potential für die Rückgewinnung des enthaltenen Broms. Laut einer Mitteilung des European Brominated Flam Retardant Indu-

5        strie Panel (EBFRIP) entspricht die aus Elektro- und  
Elektronikschrott potentiell verfügbare Menge an Brom  
etwa 10.000 t. Die Möglichkeit der Rückschleusung  
dieser Brommenge in den industriellen Bromkreislauf  
erscheint damit sowohl im Hinblick auf die Recourcen-  
schonung als auch aus wirtschaftlicher Sicht, viel-  
versprechend.

10       In der DE 197 32 673 A1 wird ein Recycling-Verfahren  
zur selektiven Extraktion an verschiedenen techni-  
schen Kunststoffen beschrieben. Mit diesem Verfahren  
werden einzelne Kunststoff-Fraktionen selektiv aus  
inhomogenen Altkunststoffgemischen extrahiert, der  
Polymerextrakt gereinigt, die Störsubstanzen redu-  
ziert und das Polymer schließlich ausgefällt.

20       Ein weiteres Beispiel für die Wiederaufbereitung von  
kunststoffhaltigen Materialien ist das Recycling von  
Polyvinylbutyral (PVB)-Abfällen aus Kfz-Windschutz-  
scheiben. Verbundglasscheiben, die vorwiegend aus dem  
Automobilbau stammen, werden schon seit vielen Jahren  
von Glas-Verwertern recycelt. Diese Scheiben besitzen  
als Splitterschutz eine Kunststoff-Mittelschicht aus  
hochwertiger Weich-PVB-Folie. Die beim Glasrecycling  
25       als Reststoff anfallenden PVB-Folien sind mit abrasi-  
vem Glas, Holz, Latex, Silicon und anhaftenden Metal-  
len aus der Fensterglas-Aufbereitung verschmutzt. Sie  
werden daher deponiert oder im geringen Umfang der  
thermischen Nutzung im Zementwerk zugeführt, wobei  
30       die erzielbaren Erlöse die Kosten der erforderlichen  
Vorbehandlung (Glasabtrennung) nicht decken.

35       Eine werkstoffliche Verwertung von ungereinigtem PVB  
in Lacken und Bitumen (EP 0 582 219 B1) scheint theo-  
retisch möglich, wird technisch aber nicht betrieben.  
Die Entfernung der unterschiedlichen PVB-Weichmacher,

die neben der verbesserten Transport- und Lagerfähigkeit auch die Basis für Produkte mit definierten Eigenschaften darstellt, ist unbedingt erforderlich. Jedoch hat der industrielle Arbeitskreis der PVB-Folienhersteller und Rohstofflieferanten Anfang der 90er-Jahre die Weichmacher-Abtrennung aus ökonomischen Gründen verworfen. Das in der DE 197 32 673 A1 beschriebene Verfahren bietet die Möglichkeit, durch optimierte Reinigung und Fällung aus vermischten, verschmutzten und in Verbundbauweise vorliegenden Kunststoffabfällen hochwertige, weichmacherarme Rezyclate zum Einsatz in der ursprünglichen Anwendung zu gewinnen.

Allerdings weist dieses Verfahren die Nachteile auf, dass weder die Additive zurückgewonnen werden können noch die Effizienz der Reinigung des Polymers hoch genug ist, so dass ein ökonomischer Anreiz zur gewerblichen Anwendung bei der Aufbereitung von kunststoffhaltigen Abfällen in dieser Form nicht gegeben ist. Eine höhere Reinigungseffizienz dieses Verfahrens ließe sich lediglich durch zusätzliche Reinigungsschritte der Polymerlösung realisieren, was aber wiederum einen erheblichen Energie- und Kostenfaktor darstellt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem eine Trennung des Zielpolymers und der Additive aus einem polymerhaltigen Material ermöglicht wird. Dabei ist es ein Ziel, sowohl das Zielpolymer als auch die Additive in einer Weise aufzuarbeiten, daß ein Wiedereinsatz dieser Komponenten ermöglicht wird. Die hierfür notwendigen hohen Ansprüche an die Effizienz der Reinigung der Komponenten soll durch ein Verfahren gewährleistet werden, das basierend auf dem Prinzip einer selekti-

ven Fällung sowohl das Polymer als auch die Additive in hoher Reinheit isoliert.

5 Die Erfindung wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Die Verwendung des Verfahrens wird im Anspruch 25 angegeben. Die Unteransprüche stellen bevorzugte Ausgestaltungen und Weiterbildungen dar.

10 Das Verfahren zur Trennung und Rückgewinnung von Zielpolymeren und deren Additiven beruht darauf, daß das Zielpolymer zusammen mit den Additiven zunächst in einem Lösungsmittel I gelöst wird. Diese Lösung wird mit einem mit dem Lösungsmittel I mischbaren,  
15 nicht wäßrigen Lösungsmittel II, in dem sich das Zielpolymer nicht löst, eingetragen, wodurch das Zielpolymer ausfällt, während die Additive weiter in gelöster Form verbleiben. Das ausgefällte Zielpolymer wird anschließend ebenso wie die Additive aus der Lösung  
20 abgetrennt.

Als Variante erfolgt die Trennung eines Zielpolymers aus einem Polymergemisch, in dem weitere Fremdpolymere  
25 enthalten sind, wobei mindestens ein Fremdpolymer im Lösungsmittel I mitgelöst wird und bei der Ausfällung des Zielpolymers die gelösten Fremdpolymere nicht mitgefällt werden.

Als weitere Variante kann im Schritt b) statt eines  
30 Lösungsmittels II ein Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel III eingesetzt werden. Hierbei wird dann das Zielpolymer in der Phase ausgefällt, die durch das Lösungsmittel III gebildet wird.

35

Die Art der Eintragung erfolgt nun so, dass das in

Lösungsmittel I gelöste Zielpolymer zusammen mit den Additiven in das Lösungsmittel II bzw. bei der zweiten Variante in das Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem Lösungsmittel III eingetragen wird. Die Eintragung des gelösten Zielpolymers erfolgt dabei vorteilhafterweise mit Hilfe einer Düse, die knapp unter dem Flüssigkeitsspiegel eingetaucht wird.

In einer vorteilhaften Weiterbildung kann das Lösungsmittel II oder das Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem Lösungsmittel III auch in das Lösungsmittel I, in dem Zielpolymer und Additive gelöst vorliegen, eingetragen werden.

Bei der Variante des Lösungsmittelsystems aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel III besteht zusätzlich die Möglichkeit, das in Lösungsmittel I gelöste Zielpolymer mit dem Lösungsmittel III zu vermischen und anschließend durch Zugabe von Wasser die Ausbildung zweier Phasen zu realisieren.

Das Verfahren bietet sich in bevorzugter Weise für die Zielpolymere Polyvinylchloride (PVC), Polycarbonate (PC), Polystyrole und deren Copolymere, z.B. Polyacrylnitrilbutadienstyrol (ABS), Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyethylenterephthalate (PET) und Polyvinylbutyrale (PVB) an.

Als Additive können bevorzugt polybromierte Diphenylether (PBDE), polybromierte Biphenyle (PBB), bis-[Dibromopropoxy-dibromphenyl]-propan (OBPE) oder bis-(Tribrom-phenoxy)-ethan (TBPE) abgetrennt und aufbereitet werden. Ebenso wird die Abtrennung von Weichmachern, wie z.B. Ester der Phthalsäure oder Adipinsäure, aliphatische Carbonsäuren (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) oder Polye-

thylenglykol, aus Kunststoffen ermöglicht.

5 Für die Lösung der Polymere bieten sich als Lösungsmittel I vorteilhafterweise niedermolekulare Alkohole (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), cyclische Ether wie Tetrahydrofuran (THF), aliphatische Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, cyclische Ketone wie Cyclohexanon und Cyclopentanon sowie basische Estergemische wie DBE oder Mischungen aus diesen Lösungsmitteln an. Für das Lösungsmittel 10 II wird bevorzugt ein niedermolekularer Alkohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) verwendet, während für Lösungsmittel III ein unpolarer aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff wie n-Hexan eingesetzt werden kann.

15 Vor dem Verfahrensschritt b) kann eine Abtrennung von in Lösungsmittel I nicht löslichen Bestandteilen erfolgen. Hierzu zählen vor allem im Kunststoff oder dem kunststoffhaltigen Material vorliegende Fremdpolymere oder Abbauprodukte. Dieser Schritt erfolgt be- 20 vorzugt mit physikalischen Trennungsmethoden, wie z.B. einer Filtration über ein Metallgewebefilter.

Die Abtrennung des gefällten Zielpolymers aus der Lösung erfolgt nach physikalischen Trennungsprinzipien. 25 So kann das ausgefällte Zielpolymer aus der Lösung in einer Zentrifuge abdekantiert oder filtriert werden.

Nach der Abtrennung des ausgefällten Zielpolymers erfolgt dessen Trocknung, wobei diese bevorzugt bei 30 Temperaturen über 50 °C durchgeführt wird. Das getrocknete Zielpolymer kann anschließend mit den aus dem Stand der Technik Extrudern erneut extrudiert werden.

35 Für die Abtrennung und Rückgewinnung der Additive wird vorteilhafterweise die die Additive enthaltende



Lösung destilliert. Ebenso können auch Membrantrennverfahren oder chromatographische Trennungsverfahren, wie sie aus der Ionen, Verteilungs- und Adsorptionchromatographie bekannt sind, eingesetzt werden.

5

Wird das Verfahren für die Abtrennung und Rückgewinnung von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln eingesetzt, wird in bevorzugter Weise die Rückgewinnung der Halogenedurch eine Reduktion des Flammenschutzmittels erreicht.

10

Das Verfahren zur Trennung und /oder Rückgewinnung von Zielpolymeren von deren Additiven aus polymerhaltigen Materialien findet hauptsächlich Verwendung bei der Wiederaufbereitung von halogenhaltigen Kunststoffen und kunststoffhaltigen Materialien.

15

Auch die Wiederaufbereitung Weichmacher enthaltender Kunststoffe oder kunststoffhaltiger Materialien stellt ein bevorzugtes Anwendungsfeld dar. Hierzu zählt als bevorzugtes Beispiel die Aufbereitung von Polyvinylbutyral (PVB)-Abfällen, die mit diesem Verfahren von den Weichmacher-Additiven abgetrennt werden können. Diese Kunststoffe finden vor allem bei der Produktion von Verbundglasscheiben für den Automobilbau Anwendung.

20

25

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen werden in der Figur 1 und den nachfolgenden Ausführungsbeispielen dargestellt.

30

Fig. 1 stellt das erfindungsgemäße Schema des Verfahrensablaufs für die Wiederaufbereitung von Polyvinylbutyral (PVB)-Abfall dar. Hier werden sämtliche Verfahrensschritte, vom unbehandelten Kunststoff-Abfall bis zum aufgereinigten Kunststoff-Rezyklat aufge-

35

zeigt.

### Beispiel 1

5

10

Aus einer geschredderten Elektronikschrottprobe wurden ca. 500 g dunkel gefärbte Kunststoffteile manuell aussortiert, da flammgeschützte Elektronikgehäuseteile häufig diese Färbung aufweisen. Diese Mischprobe wurde mit einer Schneidmühle auf eine Korngröße von ca. 2mm gemahlen.

15

Die Mischprobe wurde gedrittelt und jedes Drittel doppelt mittels RFA auf den Gesamtbromgehalt untersucht. Der Mittelwert aller Messungen lag bei 1,09 % Brom in der Probe, wobei keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Bromgehaltes zwischen den Dritteln festzustellen war.

20

25

Bei der PBDD/F-Analyse des Kunststoffabfälle wurden nicht-2,3,7,8-bromierte (und damit nicht in der ChemVV gelistete) Tetra- und Pentadioxine und -furane in Konzentrationen bis zu 100 ppm identifiziert. Die Summen der in der ChemVV aufgeführten Kongenere lagen mit 0,29 (Summe 4, Grenzwert 1 ppb) und 0,49 (Summe 4+5, Grenzwert 5 ppb) unter den Grenzwerten dieser Verordnung).

30

35

300 g der Mischprobe wurden in 2,7 kg (3,4 l) Aceton gegeben und der Ansatz zunächst mit Rührfischen, dann mit einem Flügelrührer gerührt. Nach 20 Stunden verblieb immer noch ein großer aufgequollener Rückstand im Ansatz zurück, der schließlich vernachlässigt wurde. Der Überstand wurde über ein Metallgewebefilter filtriert und ausgewogen. So konnten 1,8 kg Polymerlösung mit einem Trockensubstanzanteil von 6,46 % ge-

wonnen werden. Die gewonnene Lösung wurde in zwei gleiche Portionen a 900 g aufgeteilt.

Das Fällung erfolgte durch tropfenweise Zugabe der Lösung in eine stark gerührte Vorlage mit Wasser (4,5 kg Leitungswasser) bzw. Ethanol (4,5 kg Universal-  
Lösungsmittel: Ethanol/Aceton 95/5).

*ethanol/acetone  
95/5 mixture  
precipitation*

Das flockige Präzipitat wurde schließlich bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute des mit Wasser gefällten Präzipitats beträgt 55,5 g. (= 97 % bezogen auf die Polymermenge in Lösung), die des Ethanol-Präzipitats 49,9 g (= 86 %).

Der Original-Elektronikschrott sowie beide Umfällprodukte wurden an einem Doppelschneckenextruder re-extrudiert.

Die durch das Verfahren erreichbare Abtrennung von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen sowie des Gesamtbroms waren bei der selektiven Ethanol-fällung überzeugend, bei der unselektiven Fällung in Wasser marginal. (s. Fig. 2).

Mit den hier auftretenden Materialströmen und der ermittelten Konzentrationen läßt sich eine Massenbilanz für Wasser (s. Fig. 3) und Ethanol (s. Fig. 4) vergleichend darstellen.

## Beispiel 2

Herstellung von ABS-Recyclat (Lösen und Fällung von ABS-haltigem Elektronikschrott)

## 1. Lösen mit Aceton, Reinigung

*Acetone*

Bei einer Temperatur von ca. 50 °C, wurden 700 g Aceton in den Lösebehälter gegeben und unter ständigem Rühren auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt. Während des gesamten Aufheiz- und Lösevorgangs arbeitete das Kühlsystem, um verdampfendes Aceton wieder in den Lösebehälter zurückzuführen.

Als das Aceton die Lösetemperatur erreicht hatte, wurde der ABS-haltige Elektronikschrott ( $m = 300 \text{ g}$ ) langsam zugegeben. Nach Abschluß des Lösevorgangs nach 30 Minuten wurde der Überstand der Lösung abgegossen. Um eine möglichst reine ABS-Lösung ohne Verunreinigungen zu erhalten, wurde der abgegossene Überstand (ca. 650 ml) im Einschichtenfilter über ein Filtergewebe mit einer Maschenweite von 63  $\mu\text{m}$  filtriert.

Danach wurde das Filtrat über einen Einmalfilter mit 0,8  $\mu\text{m}$  Porengröße noch weitergehend gereinigt. Die so erhaltene, 2-fach filtrierte Lösung hatte einen TS-Gehalt von ca. 16 %.

## 2. Fällung in Ethanol

*Ethanol*

Es wurden ca. 250 ml der ABS-Lösung durch Einsprühen in Ethanol ausgefällt. Hierzu wurde eine Plastikbox mit Ethanol befüllt (Füllstand 4,5 cm, entspricht ca. 6,75 l) und die Polymerlösung knapp unter dem Flüssigkeitsspiegel eingesprüht. Das gefällte ABS wurde durch eine Siebung vom Ethanol abgetrennt und anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 55 °C getrocknet. Während der Trocknung zog sich die Flüssigkeit (Lösemittel-/Fällmittelgemisch) aus dem Kunststoff zurück und wurde nach ca. 2 Stunden Trocknungs-

5 zeit abdekantiert. Das heißt, es ist möglich, einen Großteil der anhaftenden Flüssigkeit vom gefällten ABS abziehen, indem nach der Fällung das feuchte Produkt erhitzt wird und die sich absetzende Flüssigkeit abgegossen wird.

Am Ende der Trocknung wurden 25 g trockenes Produkt (ABS-Rezycilat) erhalten.

10

### Beispiel 3

#### Weichmacher-Abtrennung aus Weich-PVC

##### 1. Fällen

5

10

Aufgabe der Fällung ist das Wiedergewinnen des PVCs in Form von möglichst leicht abtrennbaren Partikeln. Dies geschieht durch Reduktion der Löslichkeit des PVCs in der Lösung z.B. durch Zugabe eines Fällmittels. Als Fällmittel wurden Ethanol und Hexan eingesetzt.

15

Wichtig bei der Fällung ist, daß bereits separat vorliegende Stoffe - insbesondere Weichmacher - nicht wieder in die PVC-Matrix eingeschlossen werden, sondern in der flüssigen Phase gelöst bleiben: Prinzip der selektiven Fällung.

20

##### a) Ethanol

Ethanol wurde zur Fällung von PVC-Lösungen in THF und in Amylacetat-Xylol angewendet.

25

500 g einer 10 %igen PVC-Lösung in THF wurden mit 740 g Ethanol versetzt. Die Zugabe erfolgte mit einem Volumenstrom von 40,67 ml/min. Nach 20 Minuten wurde ein Brei aus feinen PVC-Flocken festgestellt. Die Flocken lagern sich nicht zu größeren Flocken zusammen, setzen sich aber am Behälterboden ab.

30

Lösungen in Amylacetat-Xylol wurden durch Zugabe von Ethanol zu Partikelverbänden mit ca. 15 mm Größe gefällt.

35

##### b) Hexan

Mit Hexan wurden ausschließlich PVC-Lösungen in THF ausgefällt, um die Reduzierung an Weichmachern zu untersuchen.

- 5 Bei der langsamen Fällung entstanden Partikelverbände mit ca. 15 mm Größe.

## 2. Reinigungseffektivität

- 10 Bei der analytischen Bewertung des Ausgangsmaterials wurden als Störstoffe neben dem mechanisch abtrennbaren Füllstoff Kreide im wesentlichen Weichmacher festgestellt. Der mengenmäßig bedeutendste Vertreter ist Benzylbutylphthalat (BBPh). Zur Bewertung der  
15 Reinigungseffektivität bezüglich Additive wurde daher der Gehalt an BBPh vor und nach dem Recyclieren bei unterschiedlichen Löse- und Fällmitteln sowie Fällmethoden untersucht.

- 20 Im Ausgangsmaterial AGPR1 wurden 2,1 % Benzylbutylphthalat (BBPh) festgestellt.

### a) Ethanol

- 25 Bei Fällungen mit Ethanol konnten deutlich niedriger BBPh-Gehalte erreicht werden. Bei Lösungen in THF wurden Gehalte um 0,64 %, bei Lösungen in Amylacetat-Xylol (1:1) um 0,73 % gemessen. Dies entspricht einer Reduktion um 95 %.

- 30 Die Zugabe des Fällmittels kann mehrstufig erfolgen. Als erstes wurden 15 kg PVC-THF-Lösung (10 % PVC) mit 15 kg Ethanol in einem 80 l Reaktor verdünnt. Bei diesem Verfahrensschritt fielen noch keine PVC-  
35 Partikel aus. Die anschließende Dosierung der Lösung in die gleiche Menge Ethanol (PVC-THF-Ethanol-Lösung:

Ethanol = 1:1) innerhalb einer Minute führte zur Fällung der PVC-Partikel in einheitlicher Form. Bei der Zugabe wurde das vorgelegte Ethanol ständig gerührt, so daß eine gute Vermischung von Lösung und Fällmittel realisiert werden konnte.

Die Schüttdichte des mit dieser Methode erzielten pulverförmigen PVC-Rezyclats beträgt  $0,1 \text{ g/cm}^3$ . Es weist eine gute rieselfähige Struktur auf und kann daher direkt von einem Extruder eingezogen werden.

#### b) Hexan

Bei einer Fällung mit Hexan konnten für Lösungen in THF Werte bis 1,5 % BBPh erreicht werden, also eine Reduktion um 90 %.

Insgesamt ist auffällig, daß unabhängig vom Lösemittel und vom Fällungsverfahren allein das Fällungsmittel entscheidend ist für die erreichbare Reduktion der enthaltenen Weichmacher. Nicht im Lösemittel-Fällmittel-Gemisch gelöste Weichmacher bleiben an der PVC-Matrix gebunden und werden mit ausgefällt.

#### Beispiel 4

Entfärbung unsortierter PET-Abfällen durch selektive Fällung

Als Testmaterial wurden die geschredderte PET-Fraktion aus DSD-Abfällen gewählt. Diese beinhaltet neben Fehlwürfen anderer Polymere, äußere Verschmutzungen, Metall und Papierreste. Zudem sind ca. 30 % der Flakes unterschiedlich gefärbt (grün, blau, gelb, rot, braun).



Aus dem unsortierten Abfallgemisch wurden zunächst ungefärbte Flakes (Probe A, "best-case" Material) und dann als "worst-case" Material nur gefärbte Flakes (Probe B) aussortiert. Unsortierte Flakes stellten die Probe C.

Es wurden 10 %ige DBE-Lösungen dieser Proben durch Zugabe der Flakes in siedendes DBE erstellt. Nach vollständiger Lösung der PET-Anteile im Abfall wurden die Proben in verschiedenen Fällmitteln gefällt: Probe A in Wasser, Proben B und C in Ethanol. Dazu wurden 200 bis 300 ml Polymerlösung in stark turbulent gerührtes Fällmittel gegeben und so gefällt. Die Präzipitate wurden 2 Stunden bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. (Aus allen drei Präzipitaten werden Preßfolien erstellt).

Die gefällten Rezyclate (o.g. Präzipitate) wurden bzgl. Entfärbung bewertet, indem sie folgenden RAL-Karten (RAL-K7, Farbenübersicht) zugeordnet worden sind:

Probe A: RAL 1015 (Hellelfenbein)

Probe B: RAL 9001 (Cremeweiß)

Probe C: RAL 9003 (Signalweiß)

#### Beispiel 5

Fällung der ethanolischen PVB-Lösung in ein 2-Phasensystem n-Hexan/Wasser

Dieser Versuch wurde sowohl im kleinen Maßstab im Labor durchgeführt als auch mit einer größeren Menge. Die in Isopropanol (ca. 40 °C) aufgelösten PVB-Proben (ungewaschene PVB-Abfälle direkt von der Halde) wurden unter ständigem, langsamen Rühren in ein mit Was-

ser/n-Hexan gefülltes Becherglas eingegossen. Es wurde darauf geachtet, daß sich die n-Hexan-Phase nicht mit der Wasserphase durchmischt und daß die Polymerlösung möglichst lange in der n-Hexan-Phase verweilt.

5

Bei dem großen Ansatz wurden ca. 450 g PVB-Abfall aus der Tonne entnommen und in ca. 10 Liter Butanol/Ethanol/iso-Propanol in der Wärme und unter ständigem Rühren gelöst. Anschließend wird die Polymerlösung zuerst über ein 500 Liter/min-Filter und nachfolgend über ein 150 Liter/min-Filter filtriert. Aufgrund der großen Anteile an Verschmutzungen bildet sich ein gelartiger, verschmutzter Bodensatz. Die gefilterten ca. 7,5 Liter Polymerlösung (braungefärbt und optisch trüb) gelangen zur Fällung. Die Fällung von jeweils 1 Liter Polymerlösung in 2 Liter n-Hexan erfolgt oberhalb der unteren Phase (6 Liter Wasser). Nach jeder Fällung wird das Wasser und das n-Hexan erneuert. Der PVB-Niederschlag wird bei 90 °C getrocknet und anschließend in einer mit Stickstoff gekühlten Mühle gemahlen.

10

15

20

25

Bei dieser Variante wird eine gute Weichmacherabtrennung (vergleichbar mit einer 8-stündigen Soxhletextraktion) erreicht.

#### Beispiel 6

Mischung der PVB-Lösung mit Hexan und anschließender Fällungsversuch des PVB's mit Wasser

30

35

Zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von Weichmachern mittels Hexan aus der ethanolischen PVB-Lösung werden langsam unter Rühren 10% n-Hexan zugefügt. Die Fällung des PVB und anschließende Phasentrennung (Verdrängung des n-Hexans und der Weichmacher aus der ho-

5 mogenen Lösung) soll durch Zugabe von 10% Wasser erfolgen. Als Ergebnis wird nach Wasserzugabe und Durchmischung eine stabile Emulsion erhalten. Die unvollständige Phasentrennung erfolgt sehr langsam über mehrere Stunden: Oben bildet sich eine gelartige Emulsions-Phase, unten eine klarere PVB-Lösung.

10 Mit Ethanol-Lösungen, die 10% Wasser enthalten, werden dagegen bei unverändert guten Löseeigenschaften nach Zugabe von n-Hexan und starker Durchmischung instabile Emulsionen erreicht, die sich innerhalb von 10 Minuten in zwei Phasen trennen.

15 Die oben beobachtete kinetische gehemmte Phasentrennung einer n-Hexan-Ethanol-Wasser-PVB-Lösung kann auf diese Weise realisiert werden. Die Reinigungswirkung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan ist besonders erfolgversprechend, die Weichmacher-Reduktion entspricht mindestens der 8-stündigen Soxhlet-  
20 Extraktion.

## Patentansprüche

- 5           1.    Verfahren zur Trennung und Rückgewinnung von  
              Zielpolymeren und deren Additiven aus einem po-  
              lymerhaltigen Material,  
  
              dadurch gekennzeichnet, dass
- 10               a) das Zielpolymer zusammen mit mindestens einem  
              Additiv in einem Lösungsmittel I gelöst wird und
- 15               b) das gelöste Zielpolymer mit den Additiven mit  
              einem mit dem Lösungsmittel I mischbaren, nicht  
              wäßrigen Lösungsmittel II, in dem sich das Ziel-  
              polymer nicht löst, derart versetzt wird, dass  
              das Zielpolymer ausgefällt wird, während die Ad-  
              ditive in gelöster Form verbleiben und
- 20               c) das ausgefällte Zielpolymer und
- d) mindestens ein in flüssiger Phase vorliegen-  
              des Additiv abgetrennt werden.
- 25           2.    Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
              net, dass das polymerhaltige Material ein Poly-  
              mergemisch enthält, wobei in Schritt a) neben  
              dem Zielpolymer mindestens ein weiteres Fremdpo-  
              lymer gelöst wird und in Schritt b) die Fremdpo-  
30               lymere in gelöster Form verbleiben.
3.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-  
              che, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b)  
              an Stelle eines Lösungsmittels II ein Lösungs-  
              mittelsystem aus Wasser und einem mit Wasser ein

2-Phasensystem bildendes Lösungsmittel III eingesetzt wird,

wobei das Zielpolymer in der durch das Lösungsmittel III gebildeten Phase ausgefällt wird,

5 während das Additiv und gelöste Fremdpolymere in dieser Phase in gelöster Form verbleibt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das in Lösungsmittel I gelöste Zielpolymer zusammen mit den  
10 gelösten Additiven in das Lösungsmittel II oder das Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem Lösungsmittel III eingetragen wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel II oder das Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem Lösungsmittel III zu dem in Lösungsmittel I gelösten Zielpolymer zugegeben  
15 wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in Lösungsmittel I gelöste Zielpolymer zunächst mit dem Lösungsmittel III gemischt wird und anschließend Wasser zugesetzt  
20 wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das in Lösungsmittel I gelöste Zielpolymer im Schritt b) mit einer Düse eingetragen wird.  
25

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Zielpolymer ein Polymer aus der Gruppe der Polyvinylchloride, Polycarbonate, Polystyrole und deren Copolymere (z.B. Polyacrylnitrilbutadienstyrol), Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyethylen-  
30

terephthalate und Polyvinylbutyrale abgetrennt wird.

- 5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Additive halogenhaltige Flammenschutzmittel, wie z.B. polybromierte Diphenylether (PBDE), polybromierte Biphenyle (PBB), bis-[Dibromopropoxy-dibromophenyl]-propan (OBPE) oder bis-(Tribromphenoxy)-ethan (TBPE) abgetrennt und aufbereitet werden.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Additive Weichmacher, wie z.B. Ester der Phthalsäure oder Adipinsäure und/oder aliphatische Carbonsäuren (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) mit Polyethylenglykol abgetrennt und aufbereitet werden.
- 20 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel I ausgewählt ist aus der Gruppe der niedermolekularen Alkohole (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), der cyclischen Ether (z.B. Tetrahydrofuran), der aliphatischen (z.B. Aceton, Methylethylketon) und cyclischen Ketone (z.B. Cyclohexanon), basische Estergemische (z.B. DBE) oder einer Mischung aus diesen.
- 25 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel II ein niedermolekularer Alkohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) ist.
- 30 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel III ein aliphatischer, z.B. n-Hexan, oder aromatischer Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol, ist.

*alcohols having  
C-5  
includes  
isopropanol  
possible "cut off"  
of el. 4 & 5  
filed in  
U.S.*

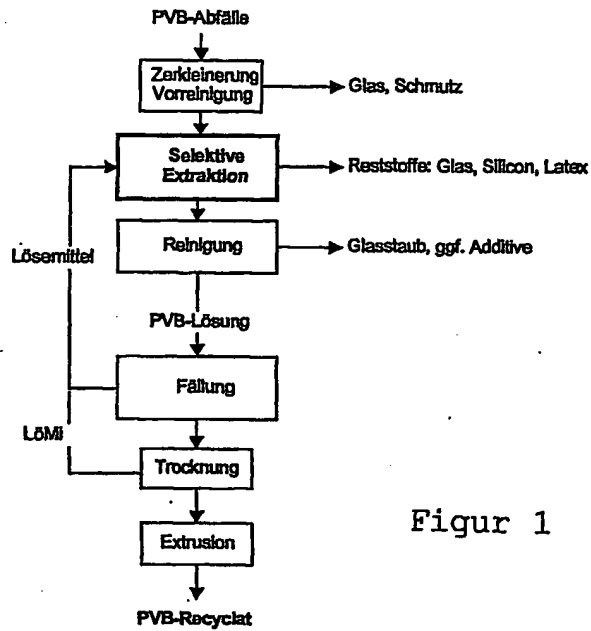
- 5           14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Schritt b) das in Lösungsmittel I gelöste Zielpolymer von den im Lösungsmittel I nicht löslichen Bestandteilen durch physikalische Trennmethode abgetrennt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als physikalische Trennmethode eine Filtration durchgeführt wird.
- 10           16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gefällte Zielpolymer (Schritt c) durch eine physikalische Trennmethode isoliert wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das gefällte Zielpolymer abdekantiert und/oder abfiltriert wird.
- 15           18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Zielpolymer nach der Abtrennung getrocknet wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei einer Temperatur von mehr als 50 °C durchgeführt wird.
- 20           20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das abgetrennte und getrocknete Zielpolymer reextrudiert wird.
- 25           21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) die Additive durch Destillation der Lösung wiedergewonnen werden.
- 30

- 5           22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) die in Lösung vorliegenden Additive durch chromatographische Trennungungsverfahren, wie z.B. Ionen-, Verteilungs- oder Adsorptionschromatographie, zurückgewonnen werden.
- 10           23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) die in Lösung vorliegenden Additive durch Membrantrennverfahren wiedergewonnen werden.
- 15           24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) aus den in Lösung vorliegenden halogenhaltigen Additiven die Halogene durch Reduktion der Flammenschutzmittel zurückgewonnen werden.
- 20           25. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 24 für die Wiederaufbereitung halogenhaltiger Kunststoffe und/oder kunststoffhaltiger Materialien.
- 20           26. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 24 für die Wiederaufbereitung Weichmacher enthaltender Kunststoffe und/oder kunststoffhaltiger Materialien.
- 25           27. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 24 zur Wiederaufbereitung von Polyvinylbutylral enthaltenden Kunststoffen oder kunststoffhaltigen Materialien zur anschließenden Herstellung von Glas-Splitterschutzmaterialien für Flachglas, als Implosions- und
- 30           Explosionsschutzmaterialien für Laborglas, schalldämmende Verbundbleche oder Polymerbe-



schichtungen für gesinterte poröse Glasplatten  
und Formen.

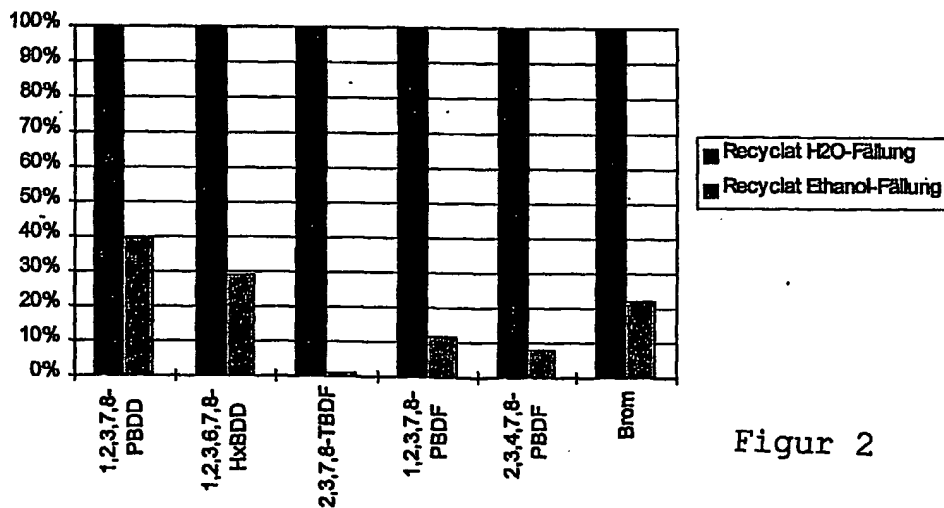
1/2



Figur 1

Bild 1: Selektive Extraktion von PVB

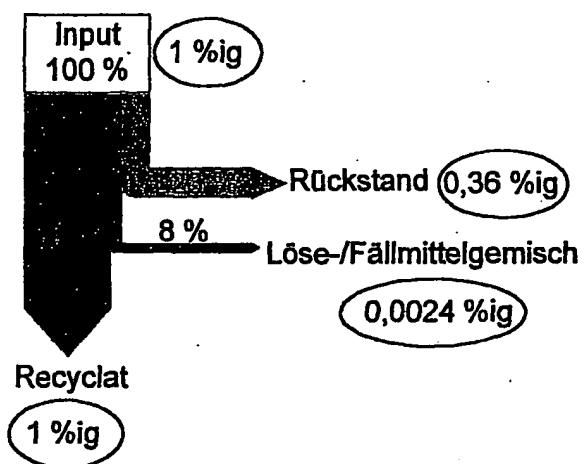
### PBDD/F- und Bromabreicherung durch selektive Fällung



Figur 2

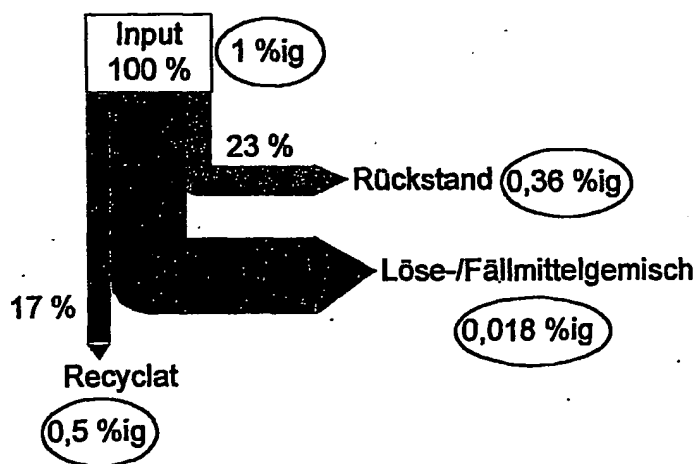
2/2

## Brombilanz Fällung A



Figur 3

## Brombilanz Fällung B



Figur 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/06419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08J11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 01 101 A (HAFNER TH) 3 August 1972 (1972-08-03)  claims 1-10 figure 1 examples 1-21	1,3,5,8, 10-12, 14-21, 25,26
X	US 4 071 479 A (BROYDE BARRET ET AL) 31 January 1978 (1978-01-31)  claim 1 example 1	1,5,8, 10-12, 14-18, 21,25,26
X	US 3 912 664 A (WAINER EUGENE) 14 October 1975 (1975-10-14) claims 1-16	1,2,8, 10,25,26
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 2001

Date of mailing of the international search report

07/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter I Application No  
PCI/EP 01/06419

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 26 07 345 A (MONSANTO CO) 4 November 1976 (1976-11-04) claims 8,13,15 examples 2,3	1,4,8
X	EP 0 949 293 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13 October 1999 (1999-10-13)  claim 2 example 7	1,5,8,9, 12, 14-18, 21,25
A	DE 197 32 673 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 4 February 1999 (1999-02-04) cited in the application claims 1,2 example 1	1,2,7,22
A	DE 15 69 262 A (PPG INDUSTRIES, INC) 21 May 1970 (1970-05-21) claims 1-7	1,8,10, 26,27

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCI/EP 01/06419

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2201101	A	03-08-1972	CA 980949 A1	30-12-1975
			DE 2201101 A1	03-08-1972
			ES 398817 A1	16-06-1975
			FR 2122195 A5	25-08-1972
			GB 1372452 A	30-10-1974
			IL 38495 A	30-04-1976
			IT 948208 B	30-05-1973
			JP 55036489 B	20-09-1980
			US 3836486 A	17-09-1974
US 4071479	A	31-01-1978	NONE	
US 3912664	A	14-10-1975	CA 1046698 A1	16-01-1979
			DE 2537297 A1	04-03-1976
			GB 1523132 A	31-08-1978
			JP 51047068 A	22-04-1976
DE 2607345	A	04-11-1976	CA 1052048 A1	03-04-1979
			DE 2607345 A1	04-11-1976
			FR 2308659 A1	19-11-1976
			GB 1500857 A	15-02-1978
			IT 1055438 B	21-12-1981
			JP 946207 C	30-03-1979
			JP 51128379 A	09-11-1976
			JP 53027310 B	08-08-1978
			US 4064079 A	20-12-1977
EP 0949293	A	13-10-1999	CN 1231304 A	13-10-1999
			EP 0949293 A2	13-10-1999
			JP 2000198875 A	18-07-2000
DE 19732673	A	04-02-1999	DE 19732673 A1	04-02-1999
			EP 0894818 A1	03-02-1999
DE 1569262	A	21-05-1970	US 3256212 A	14-06-1966
			BE 644483 A	15-06-1964
			DE 1569262 A1	21-05-1970
			FR 1384199 A	16-04-1965
			GB 992169 A	19-05-1965
			NL 302709 A	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter des Aktenzeichen  
PC I/Er 01/06419

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 01 101 A (HAFNER TH) 3. August 1972 (1972-08-03)  Ansprüche 1-10 Abbildung 1 Beispiele 1-21	1,3,5,8, 10-12, 14-21, 25,26
X	US 4 071 479 A (BROYDE BARRET ET AL) 31. Januar 1978 (1978-01-31)  Anspruch 1 Beispiel 1	1,5,8, 10-12, 14-18, 21,25,26
X	US 3 912 664 A (WAINER EUGENE) 14. Oktober 1975 (1975-10-14) Ansprüche 1-16	1,2,8, 10,25,26
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

26. Oktober 2001

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

07/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Hallemeesch, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/06419

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 26 07 345 A (MONSANTO CO) 4. November 1976 (1976-11-04) Ansprüche 8,13,15 Beispiele 2,3 ---	1,4,8
X	EP 0 949 293 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13. Oktober 1999 (1999-10-13)  Anspruch 2 Beispiel 7 ---	1,5,8,9, 12, 14-18, 21,25
A	DE 197 32 673 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 4. Februar 1999 (1999-02-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2 Beispiel 1 ---	1,2,7,22
A	DE 15 69 262 A (PPG INDUSTRIES, INC) 21. Mai 1970 (1970-05-21) Ansprüche 1-7 -----	1,8,10, 26,27



# INTERNATIONALES RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

is zur selben Patentfamilie gehören

Inter- les Aktenzeichen

PC1/EP 01/06419

Im Researchbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2201101 A	03-08-1972	CA 980949 A1	30-12-1975
		DE 2201101 A1	03-08-1972
		ES 398817 A1	16-06-1975
		FR 2122195 A5	25-08-1972
		GB 1372452 A	30-10-1974
		IL 38495 A	30-04-1976
		IT 948208 B	30-05-1973
		JP 55036489 B	20-09-1980
		US 3836486 A	17-09-1974
US 4071479 A	31-01-1978	KEINE	
US 3912664 A	14-10-1975	CA 1046698 A1	16-01-1979
		DE 2537297 A1	04-03-1976
		GB 1523132 A	31-08-1978
		JP 51047068 A	22-04-1976
DE 2607345 A	04-11-1976	CA 1052048 A1	03-04-1979
		DE 2607345 A1	04-11-1976
		FR 2308659 A1	19-11-1976
		GB 1500857 A	15-02-1978
		IT 1055438 B	21-12-1981
		JP 946207 C	30-03-1979
		JP 51128379 A	09-11-1976
		JP 53027310 B	08-08-1978
		US 4064079 A	20-12-1977
EP 0949293 A	13-10-1999	CN 1231304 A	13-10-1999
		EP 0949293 A2	13-10-1999
		JP 2000198875 A	18-07-2000
DE 19732673 A	04-02-1999	DE 19732673 A1	04-02-1999
		EP 0894818 A1	03-02-1999
DE 1569262 A	21-05-1970	US 3256212 A	14-06-1966
		BE 644483 A	15-06-1964
		DE 1569262 A1	21-05-1970
		FR 1384199 A	16-04-1965
		GB 992169 A	19-05-1965
		NL 302709 A	